

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Aug 23, 2002

PUB-NO: JP02002236106A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002236106 A

TITLE: GAS SENSOR

PUBN-DATE: August 23, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

EGASHIRA, MAKOTO

SHIMIZU, YASUHIRO

HYODO, TATSUO

KUWANO, NAOKI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FIGARO ENG INC

APPL-NO: JP2001029867

APPL-DATE: February 6, 2001

INT-CL (IPC): G01 N 27/414; G01 N 27/00; G01 N 27/416

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To detect with higher sensitivity than the case of air-oxidizing Ti.

SOLUTION: A Pd electrode is provided on a TiO₂ film formed by anodizing Ti, and gas is detected from the change of phase boundary potential. The TiO₂ film formed by anodization is composed of columnar crystal of TiO₂ and has nano-holes of about 50-130 nm in diameter.

COPYRIGHT: (C)2002, JPO

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)
End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Aug 23, 2002

DERWENT-ACC-NO: 2003-880915
DERWENT-WEEK: 200382
COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Field effect transistor gas sensor has palladium electrode on which titanium dioxide film is formed by anodizing titanium, such that gas is detected from change of boundary potential with respect to electrode

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

FIGARO GIKEN KK

FIGAN

PRIORITY-DATA: 2001JP-0029867 (February 6, 2001)

[Search Selected](#)[Search ALL](#)[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> JP 2002236106 A	August 23, 2002		007	G01N027/414

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP2002236106A	February 6, 2001	2001JP-0029867	

INT-CL (IPC): [G01 N 27/00](#); [G01 N 27/414](#); [G01 N 27/416](#)

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002236106A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The gas sensor has a palladium (Pd) electrode on which titanium dioxide (TiO₂) film is formed by anodizing titanium (Ti). The TiO₂ film consists of columnar crystals of TiO₂ and nano-holes of about 50-130 nm in diameter.

USE - As gas sensor, for e.g. detection of hydrogen.

ADVANTAGE - Enables detecting the gas with higher sensitivity.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a graphical representation of the gas sensor resistance with respect to time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: FIELD EFFECT TRANSISTOR GAS SENSE PALLADIUM ELECTRODE TITANIUM FILM FORMING ANODISE TITANIUM GAS DETECT CHANGE BOUNDARY POTENTIAL RESPECT ELECTRODE

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-236106

(P2002-236106A)

(43) 公開日 平成14年8月23日 (2002.8.23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード* (参考)

G 0 1 N 27/414

G 0 1 N 27/00

K 2 G 0 6 0

27/00

27/30

3 0 1 E

27/416

27/46

3 1 1 H

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-29867(P2001-29867)

(71) 出願人 000112439

(22) 出願日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

フィガロ技研株式会社

大阪府箕面市船場西1丁目5番3号

特許法第30条第1項適用申請有り 平成12年9月12日
電気化学会 化学センサ研究会発行の「Chemical Sensors Vol. 16 Supplement B (2000)」に発表

(72) 発明者 江頭 誠

長崎市横尾4-7-15

(72) 発明者 清水 康博

長崎県西彼杵郡長与町吉無田郷879-95

(72) 発明者 兵頭 健生

長崎市虹が丘町6-10-307

(72) 発明者 桑野 直樹

長崎市大手3-16-2-201

(74) 代理人 100086830

弁理士 塩入 明 (外1名)

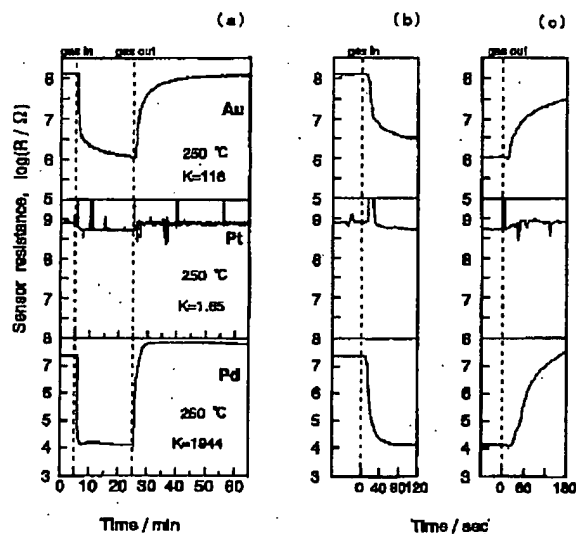
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスセンサ

(57) 【要約】

【構成】 Tiを陽極酸化したTiO₂膜上にPd電極を設けて、界面電位の変化からガスを検出する。陽極酸化で形成したTiO₂膜はTiO₂の柱状結晶で構成され、直径50~130nm程度のナノホールがある。

【効果】 Tiを空気酸化する場合よりも高感度で検出できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属酸化物半導体とPd系金属との接合を利用したガスセンサにおいて、前記金属酸化物半導体を金属の陽極酸化膜で構成したことを特徴とするガスセンサ。

【請求項2】 前記陽極酸化膜がTiO₂であることを特徴とする、請求項1のガスセンサ。

【請求項3】 前記Pd系金属がPdであることを特徴とする、請求項2のガスセンサ。

【請求項4】 前記陽極酸化膜とPd系金属とを加熱するためのヒータを設けたことを特徴とする、請求項1のガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の利用分野】この発明は、金属酸化物半導体とPd系金属との接合を利用したガスセンサに関する。

【0002】

【従来技術】TiO₂等の金属酸化物半導体とPdやPt、Au、あるいはこれらの合金等との接合を利用したガスセンサが提案されている。例えば外村らは単結晶のTiO₂上にPd等の電極を形成し、TiO₂の他面にインジウム等のオーミック電極を形成して、ダイオード特性を検討している。外村らはPd-TiO₂ダイオードの特性が水素によって変化し、水素センサとして用い得ることを報告している。同様の報告は外村らによるもの以外にも多数なされ、例えばDobosらはPd/Ta₂O₅界面を利用した水素センサを提案している(Proceedings of International meeting on Chemical Sensors, Fukuoka 1983, 講談社)。金属と金属酸化物半導体との接合を利用したガスセンサは、上記のようにダイオードガスセンサとして用いることができるが、同時にFETのゲートに金属酸化物半導体膜を設け、これを金属で被覆しても、用いることができる。このようなガスセンサはFETガスセンサと呼ばれている。Pdゲートを用いたFETガスセンサは、例えば特許2848818、特公平5-19944などにより知られ、現在までの所主な用途は水素の検出である。

【0003】

【発明の課題】この発明の課題は、金属酸化物半導体とPd系金属との接合を用いたガスセンサの感度を向上させることにある。

【0004】

【発明の構成】この発明は、金属酸化物半導体とPd系金属との接合を利用したガスセンサにおいて、前記金属酸化物半導体を金属の陽極酸化膜で構成したことを特徴とするガスセンサにある。好ましくは、陽極酸化膜をTiO₂とする。また好ましくは、Pd系金属をPdとする。また好ましくは、前記陽極酸化膜とPd系金属とを加熱するためのヒータを設ける。

【0005】

【発明の作用と効果】この発明では、金属酸化物半導体とPd系金属との接合を利用したガスセンサにおいて、金属酸化物半導体を金属の陽極酸化膜で構成する。陽極酸化膜に用いる酸化物には、TiO₂、ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Cr₂O₃、MoO₃、WO₃等があり、これらに含まれる金属はいずれも高融点で緻密な酸化膜を形成しやすい、多価の金属である。またPd系金属としては、単味のPdの他に、Pd-AuやPd-Pt等の水素吸蔵能力のあるPdを主成分とする合金がある。

【0006】このようなガスセンサを水素等の還元性ガスにさらすと、Pd系金属の表面や陽極酸化膜の表面等の吸着酸素が還元性ガスで消費され、また還元性ガス中の水素がPd系金属中に溶解して拡散し、これらによってPd系金属と陽極酸化膜間の電位障壁が減少し、ダイオード特性が変化する。そしてこのダイオード特性の変化から、水素等の還元性ガスを検出できる。

【0007】金属の陽極酸化膜では柱状の結晶が成長しやすく、Pd系金属と陽極酸化膜との接合面に垂直な方向、即ち電流方向に沿って見た場合の、陽極酸化膜の結晶粒子間の粒界が少なく、このためPd系金属と陽極酸化膜との界面の電位障壁の変化により、ガスセンサの特性が変化し、これを用いてガスを検出できる。このようなガスセンサは、室温では出力電流が小さいので、好ましくは陽極酸化膜とPd系金属とをヒータで加熱して、出力電流を増大させる。

【0008】

【実施例】図1～図15を参照して、実施例のガスセンサ2、4、6を説明する。図1、図2はダイオード型のガスセンサ(以下ダイオードセンサ)2、4を示し、10は金属のTi板で、12は金属Tiを陽極酸化した陽極酸化TiO₂膜である。陽極酸化TiO₂膜12の膜厚は例えば100nm～10μm程度とし、14は真空蒸着やスパッタリング等で形成したPd薄膜で、16はパッド、18はリードである。また20はリードで、22はパッドである。パッド16の材料は任意で、例えばPdの厚膜の他にAuやPt等の厚膜を用いることができる。同様にパッド22の材料も任意であるが、例えばAuやPtあるいはRh、Ag等のPdを含有しない材料が好ましい。

【0009】図2のダイオードガスセンサ4は、Pd薄膜14に代えて、Pdペーストを焼成したPd厚膜24を用いたものである。図2のガスセンサは他の点では図1のガスセンサと同様で、特性もほぼ同様であったので、以下では図1のガスセンサ2を中心に説明する。

【0010】図3はFETガスセンサ6を示し、30はp型シリコン基板で、32、33はソース領域とドレイン領域で、その上部にはソース電極34とドレイン電極36とがある。ソースドレイン間のゲート領域では、陽極酸化TiO₂膜12でシリコン基板30を被覆し、その上部にPd薄膜14を設ける。なおダイオードガスセ

ンサ2、4やFETガスセンサ6の構造自体は公知であり、新規なのは空気酸化のTiO₂膜に代えて、陽極酸化のTiO₂膜12等を用いる点である。

【0011】陽極酸化TiO₂膜12では、Ti板10やシリコン基板30（以下これらを総称して基板という）に対して垂直な向きに、柱状のTiO₂結晶が成長しており、柱状のTiO₂結晶とTiO₂結晶との間には直径50～130nm程度のナノホールが存在する。柱状TiO₂結晶が基板から垂直に延びているため、基板とTiO₂との界面並びにPdとTiO₂との界面の役割が増す。そしてPdは触媒活性が高く、かつ水素を吸蔵する。

【0012】図4、図5に駆動回路40、50の例を示すと、図4の駆動回路40ではダイオードガスセンサ2に電源42と電流計44とを接続し、ガスセンサ2を流れる電流を測定する。またガスセンサ2を例えば外付けヒータ46内に収容し、ヒータ電源48を用いて100～400℃程度の動作温度に加熱する。図4で電源42を可変電源として示しているのは、V-I特性の測定を行ったためで、実用回路では可変電源を用いる必要はない。

【0013】図5の駆動回路50は、ダイオードガスセンサ2を通常の金属酸化物半導体ガスセンサと同様に駆動するようにした回路で、電源52から回路電圧を供給し、基準抵抗54への出力からダイオードガスセンサ2の抵抗値を求めて、ガスを検出する。なおこの明細書での抵抗値は、ダイオードを等価回路で表現した際の抵抗値ではなく、ダイオードガスセンサ2、4が純抵抗として振る舞うものとして扱った際の抵抗値である。

【0014】図6に、ダイオードガスセンサ2、4の動作モデルを示す。このモデルは外村等により提案されたもので（日本化学会誌、1980、1585（1980））、図の上部のU_{vac}は真空準位を、WとW'はPdの仕事関数を、φBやφB'はPdとTiO₂間の電位障壁を示し、EcはTiO₂の伝導帯下端のエネルギー準位を示し、Evは価電子帯上端のエネルギー準位を示している。またEFはフェルミ準位である。図6の(a)は空気中でのPdとTiO₂の接合部での電位障壁のモデルを示し、(b)は水素中での電位障壁のモデルを示している。空気中での電位障壁はPdとTiO₂との仕事関数の差で形成され、ここに還元性の水素等が導入されると、PdやTiO₂に化学吸着していた酸素と水素とが反応して電位障壁が変化し、これ以外に解離した水素原子がPd中へ溶解することによっても電位障壁が変化する。そして電位障壁が変化すると、ガスセンサ2、4のダイオード特性が変化し、順方向電流の増大や逆方向電流の増大等から、水素等の還元性ガスを検出できる。また図3のFETガスセンサ6の場合、水素等の還元性ガスによりゲート領域の電位が変化し、これによってFET電流が変化する。

【0015】陽極酸化のTiO₂は柱状の結晶で構成さ

れ、結晶の成長方向はTi板10やp型シリコン基板30等に垂直で、陽極酸化膜中でのTiO₂とTiO₂との界面が少なく、このためPd薄膜14等との界面の電位障壁の変化を大きな信号として取り出すことができる。陽極酸化によって柱状の結晶が得られるという性質はTiO₂に限らず、ZrO₂やHfO₂、Cr₂O₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、MoO₃、WO₃等でも共通であり、陽極酸化のTiO₂膜12をこれらの金属の陽極酸化膜に代えても良く、またこれらの陽極酸化膜はいずれも半導性である。Pdの役割は、水素等の還元性ガスを吸着し酸素と反応させる触媒活性と、水素を吸蔵することであり、これは純Pdのみでなく、Pdを主成分とする合金であれば共通の性質である。

【0016】

【試験例】厚さ0.5mm、長さ10mm、幅5mmのTi板の半分を0.5Mの硫酸水溶液中（20℃）に浸漬し、電流密度100mA/cm²で30分間陽極酸化し、陽極酸化TiO₂膜12を形成した。陽極酸化膜12上にスパッタリングでPd薄膜14を形成し、パッド16、22を介してリード18、20を取り付け、空気中で600℃1時間焼成し、図1のガスセンサ2とした。陽極酸化膜12はルチル相とアナタース相とが混在しており、結晶はTi板に垂直に配向した柱状で、柱状の結晶間には直径50～130nm程度のナノホールが観察された。スパッタリングでPd薄膜14を形成する代わりに、Pdペーストを用いてPd膜24を形成した他は同様にして、図2のガスセンサ4を得た。図1のガスセンサ2と図2のガスセンサ4はほとんど特性が同じであったので、以下では図1のガスセンサ2について結果を説明する。

【0017】比較例として、陽極酸化膜12を用いる代わりに、Ti板10を空気中で600℃に加熱して空気酸化した空気酸化膜を用いたガスセンサを得た。このガスセンサでも同様にスパッタリングでPd薄膜14を設け、パッド16、22を介してリード18、22を取り付け、600℃で1時間空気中で焼成した。陽極酸化TiO₂膜12を用いたガスセンサをA-TiO₂と呼び、比較例のガスセンサをR-TiO₂と呼ぶ。これ以外に、Pd薄膜14をAu薄膜やPt薄膜に代えた他は同様のガスセンサを比較例として調製した。

【0018】図7に、空気中250℃での1%の水素に対する、ガスセンサの応答波形を示す。センサの構造は図1のもので、Pd薄膜14に代えてAu薄膜やPt薄膜を用いたものを比較例とする。またセンサ特性は図5の回路で測定し、回路電圧は1Vで、以下でセンサ抵抗により特性を表している場合も同様である。図中のKは1%の水素に対する抵抗の変化率を示し、Pdでは極めて大きな感度が得られしかも応答も速いのに対して、Ptではほとんど感度が無く、Auでは大きな感度が得られるものの応答が遅い。なお電圧の加え方は、Ti板1

0が(+)で、Pd薄膜14が(-)であり、以下この接続での特性を逆方向特性と呼ぶ。

【0019】図8に、250℃と300℃での、1%の水素への応答波形を示し、測定には図4の回路を用い、ガスセンサ2は逆方向特性を測定するように接続し、センサに加えた電圧は1Vである。水素の注入により逆方向電流は著しく増加し、しかも応答が速い。図9は同じ条件で、Pd薄膜側を(+)とする順方向特性を測定した際の結果で、この場合も1%の水素により電流値は著しく増加し、しかも応答が速い。図10は、図8の応答波形を拡大して示し、図11は図9の応答波形を拡大して示している。

【0020】図12は、陽極酸化のガスセンサ(A-TiO₂)と空気酸化のガスセンサ(R-TiO₂)とについて、空気中での1%の水素に対する抵抗値の変化と感度とを示したものである。空気酸化に対して陽極酸化では著しく感度が高く、これは空気酸化ではTiO₂膜中にTiO₂粒子とTiO₂粒子との界面が多数有り、この界面のため、PdとTiO₂界面間の効果が弱められてしまうためであると考えられる。水素に対して高い感度が得られる上限は図12では400℃程度で、これ以上の温度では水素がPdやTiO₂に吸着し、あるいはPd内に溶解する前に燃焼されてしまうためであると考えられる。図12では250℃以上の温度での特性を示したが、図8～図11に示したように250℃でも極めて大きな感度が得られ、しかも応答が速やかなので、250℃以下でも実施例のガスセンサを使用することができる。使用下限と考えられる温度は約100℃である。

【0021】図9、図11に示したように、ガスセンサ2を流れる電流値を監視すると、順方向特性でも大きな水素感度が得られている。これに対して図5の回路を用い、基準抵抗に流れる電流を監視すると、順方向特性では水素感度が見かけ上得られないことがあった。しかしこれは測定法による問題と思われる。

【0022】図13に、空気中で250℃での、逆方向特性における水素濃度と感度との関係を示す。この感度は図5の回路を用いて測定したものである。水素濃度と感度とは両対数プロットで良い直線性があり、10ppm程度の水素まで検出できるものと考えられる。図14に、窒素中での抵抗値と窒素中に1%の水素を加えた際の抵抗値とを示す。測定は図5の回路を用いて逆方向特性を測定して行い、500℃でも水素感度が残存している。

【0023】図15に、空気中250℃での電圧-電流特性と、これに1%の水素を加えた際の電圧-電流特性とを示す。電圧が正の場合が順方向特性を示し、負の場合が逆方向特性を示している。空気中で電圧が0.7V以下では電流値はほとんど0で、0.7V以上で僅かに順方向電流が流れるようになる。これに対して水素中では、電圧が正でも負でも大きな電流が得られ、この間の

差が感度に相当する。

【0024】実施例では陽極酸化のTiO₂膜と純Pdとの組み合わせにつき、250℃～500℃の特性を示したが、250℃以下でも使用し得ることは、図8～図11の特性から明らかである。陽極酸化膜としてはTiO₂を示したが、これに代えてZrO₂やHfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Cr₂O₃、MoO₃、WO₃等でも、柱状の結晶から成る陽極酸化膜が得られ、同様に水素を検出できる。またPdは触媒活性が高く、水素を吸蔵し得る点に特徴があり、Pdに少量のAuやPt等を加えても良いことは明らかである。さらに水素の検出を例示したが、NH₃等の分解して水素を発生するガスの検出にも、同様にこの発明を適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 薄膜Pd電極を用いたダイオードガスセンサの要部断面図

【図2】 ペーストを焼成したPd電極を用いたダイオードガスセンサを示す要部断面図

【図3】 FETガスセンサの要部断面図

【図4】 電流計を用いたガスセンサの駆動回路を示す回路図

【図5】 基準抵抗を用いたガスセンサの駆動回路を示す回路図

【図6】 ダイオードガスセンサの動作モデルを示す図で、このモデルは外村らにより提案されたものであり、(a)は空気中での界面ポテンシャルを、(b)は水素中での界面ポテンシャルを示す。

【図7】 陽極酸化TiO₂膜を用い、電極材料をAu(比較例)、Pt(比較例)、Pd(実施例)とした際の、水素1%(空気バランス)への応答波形を示す特性図で、(a)は波形の全体を、(b)は水素注入時の波形を、(c)は空気中に戻した際の波形を示す。

【図8】 実施例のガスセンサを用い、250℃及び300℃での、逆方向特性を用いた際の水素1%(空気バランス)への応答波形を示す特性図

【図9】 実施例のガスセンサを用い、250℃及び300℃での、順方向特性を用いた際の水素1%(空気バランス)への応答波形を示す特性図

【図10】 実施例のガスセンサを用い、250℃及び300℃での、逆方向特性を用いた際の水素1%(空気バランス)への応答波形を拡大して示す特性図

【図11】 実施例のガスセンサを用い、250℃及び300℃での、順方向特性を用いた際の水素1%(空気バランス)への応答波形を拡大して示す特性図

【図12】 空気中でのガスセンサの逆方向特性を示し、(a)は空気中と水都1%中でのセンサ抵抗を、(b)は1%濃度の水素への感度を示し、A-TiO₂は陽極酸化を用いた実施例を、R-TiO₂はチタンの空気酸化を用いた従来例を示す。

【図13】 実施例のガスセンサの逆方向特性を示し、

空気中での水素濃度と水素感度との関係を示し、センサ温度は250℃である。

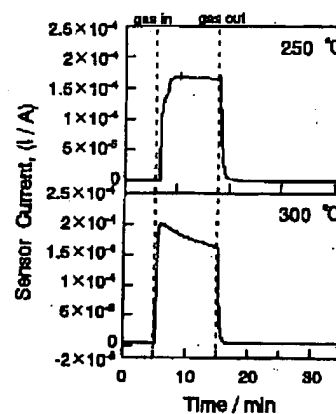
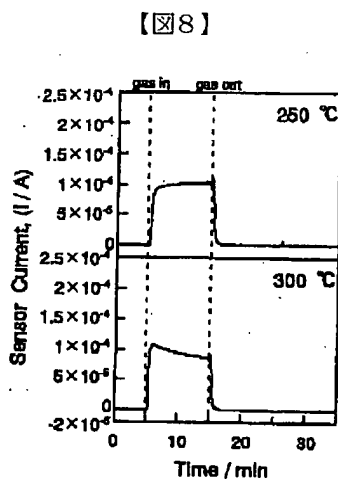
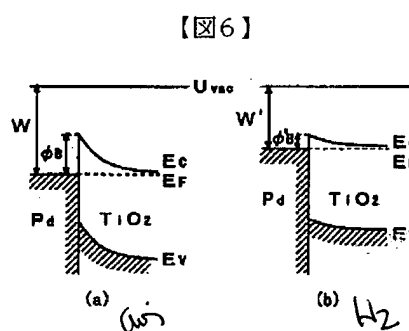
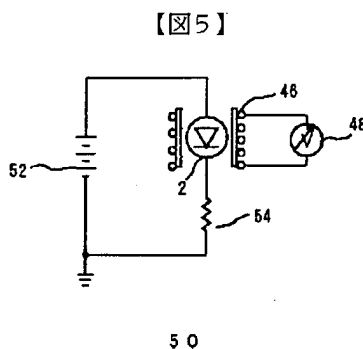
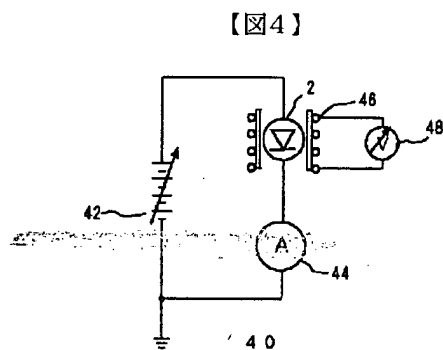
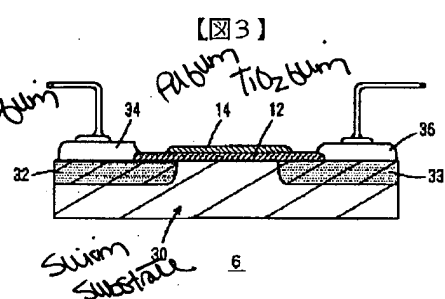
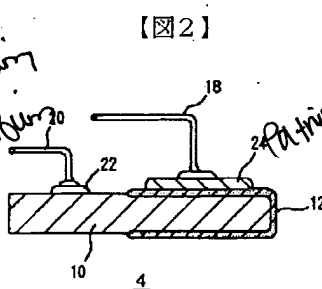
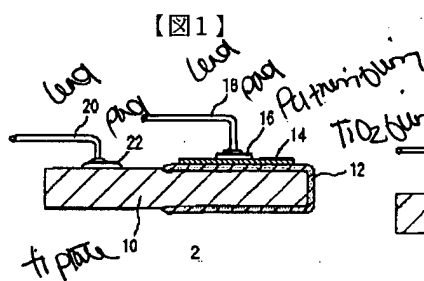
【図14】 実施例のガスセンサでの逆方向特性を示し、窒素中での抵抗値と水素1%で窒素バランスの雰囲気での抵抗値、及び上記の抵抗値の比（水素感度）を示す。

【図15】 実施例のガスセンサでのV-I特性を示す図で、センサ温度は250℃、水素濃度は1%である。

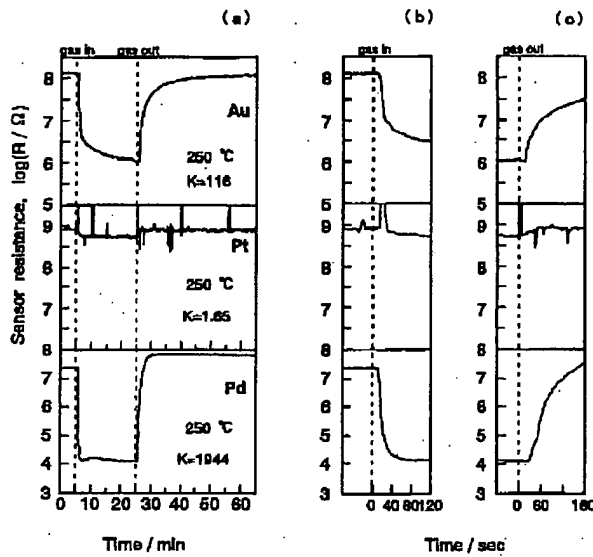
【符号の説明】

- 2, 4 ダイオードガスセンサ
6 FETガスセンサ
10 Ti板
12 陽極酸化TiO₂膜
14 Pd薄膜

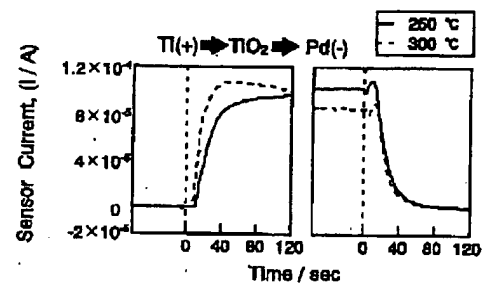
- 16, 22 パッド
18, 20 リード
24 Pd厚膜
30 p型シリコン基板
32 ソース領域
33 ドレイン領域
34 ソース電極
36 ドレイン電極
40, 50 駆動回路
10 42, 52 電源
44 電流計
46 外付けヒータ
48 ヒータ電源
54 基準抵抗



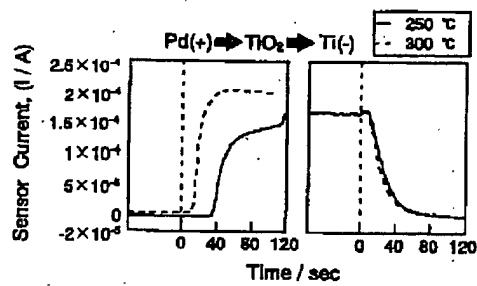
【図7】



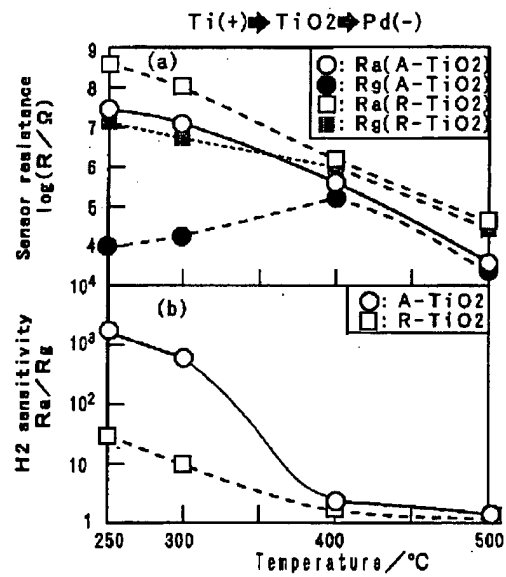
【図10】



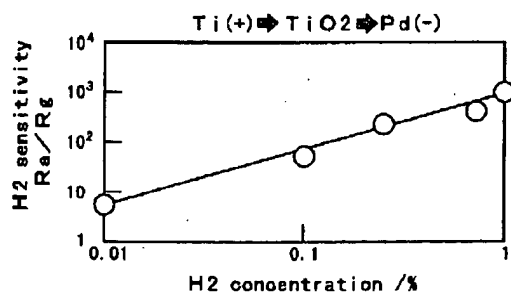
【図11】



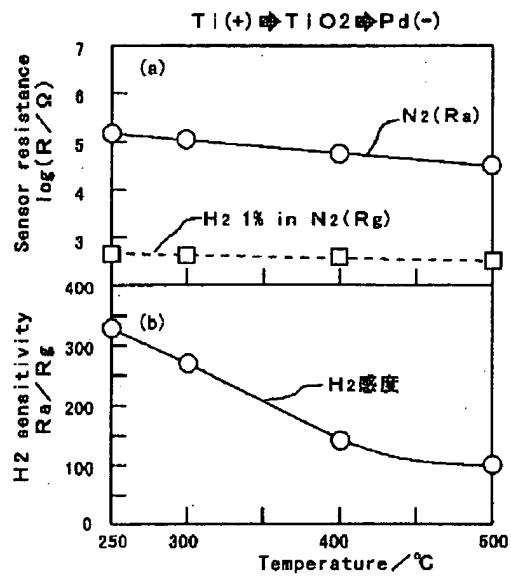
【図12】



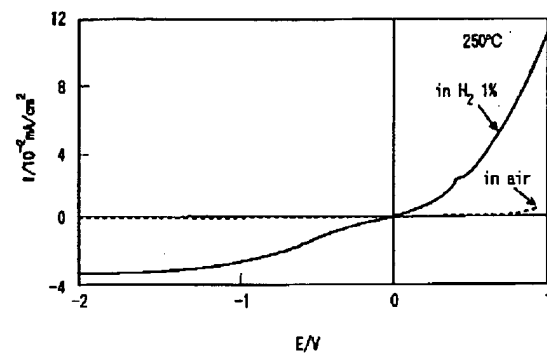
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2G060 AA02 AE19 AG15 BA01 DA02
DA14

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Application of the Invention] This invention relates to the gas sensor using junction to a metal oxide semiconductor and Pd system metal.

[0002]

[Description of the Prior Art] The gas sensor using junction with the metal oxide semiconductor and Pd of TiO₂ grade, Pt, Au(s), or these alloys is proposed. for example, Tomura and others forms electrodes, such as Pd, on TiO₂ of a single crystal, on the other hand, TiO₂ boils him, he forms ohmic electrodes, such as an indium, and is examining diode characteristics. The property of Pd-TiO₂ diode changed with hydrogen and Tomura and others has reported that it can use as a hydrogen sensor. Much same reports were made besides what is depended on Tomura and others, for example, Dobos and others has proposed the hydrogen sensor using 2OPd/Ta₅ interface (Proceedings of International meeting on Chemical Sensors, Fukuoka 1983, Kodansha). Although it can use as a diode gas sensor as mentioned above, the gas sensor using junction to a metal and a metal oxide semiconductor can be used, even if it prepares the metal oxide semiconductor film in the gate of FET at coincidence and covers this with a metal. Such a gas sensor is called the FET gas sensor. the FET gas sensor using Pd gate is got to know by JP,2848818,B, JP,5-19944,B, etc. -- having -- the place to current -- the main applications are detection of hydrogen.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The technical problem of this invention is to raise the sensibility of the gas sensor which used junction to a metal oxide semiconductor and Pd system metal.

[0004]

[Elements of the Invention] In the gas sensor using junction to a metal oxide semiconductor and Pd system metal, the gas sensor characterized by constituting said metal oxide semiconductor from a metaled oxide film on anode has this invention. Preferably, an oxide film on anode is set to TiO₂. Moreover, Pd system metal is preferably set to Pd. Moreover, the heater for heating said oxide film on anode and Pd system metal is formed preferably.

[0005]

[An operation and effectiveness] of invention In the gas sensor using junction to a metal oxide semiconductor and Pd system metal, a metaled oxide film on anode constitutes a metal oxide semiconductor from this invention. Each metal which there are TiO₂, ZrO₂, HfO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, and WO₃ grade in the oxide used for an oxide film on anode, and is contained in these is a metal of many ** which is easy to form a precise oxide film in high-melting. Moreover, there is an alloy which uses Pd with hydrogen absorption capacity other than Pd of the single taste, such as Pd-Au and Pd-Pt, as a principal component as a Pd system metal.

[0006] If such a gas sensor is exposed to reducibility gas, such as hydrogen, adsorption oxygen, such as a front face of Pd system metal and a front face of an oxide film on anode, is consumed by reducibility gas, and the hydrogen in reducibility gas is dissolved and spread in Pd system metal, the potential

barriers between Pd system metal and an oxide film on anode will decrease in number, and diode characteristics will change with these. And from change of these diode characteristics, reducibility gas, such as hydrogen, is detectable.

[0007] There are few grain boundaries between the crystal grain children of the oxide film on anode at the time of a column-like crystal tending to grow in a metaled oxide film on anode, and seeing along the direction perpendicular to the plane of composition of Pd system metal and an oxide film on anode of a current, i.e., the direction. For this reason, by change of the potential barrier of the interface of Pd system metal and an oxide film on anode, the property of a gas sensor changes and gas can be detected using this. At a room temperature, since the output current is small, such a gas sensor heats an oxide film on anode and Pd system metal at a heater preferably, and increases the output current.

[0008]

[Example] With reference to drawing 1 - drawing 15, the gas sensors 2, 4, and 6 of an example are explained. Drawing 1 and drawing 2 show the gas sensors (following diode sensor) 2 and 4 of a diode mold, 10 is metaled Ti plate, and 12 is anodic oxidation TiO₂ film which anodized Metal Ti. The thickness of anodic oxidation TiO₂ film 12 sets to 100nm - about 10 micrometers, 14 is Pd thin film formed by vacuum deposition, sputtering, etc., 16 is a pad and 18 is a lead. Moreover, 20 is a lead and 22 is a pad. The ingredient of a pad 16 is arbitrary, for example, can use thick films other than the thick film of Pd, such as Au and Pt. Although the ingredient of a pad 22 is arbitrary similarly, the ingredient which does not contain Pd, such as Pt, or Rh, Ag, for example is desirable. [Au, and]

[0009] The diode gas sensor 4 of drawing 2 is replaced with the Pd thin film 14, and the Pd thick film 24 which calcinated Pd paste is used. Since the gas sensor of drawing 2 was the same as the gas sensor of drawing 1 $R > 1$ in respect of others and the same was almost said of the property, below, it explains centering on the gas sensor 2 of drawing 1.

[0010] Drawing 3 shows the FET gas sensor 6, 30 is a p-type silicon substrate, 32 and 33 are a source field and a drain field, and there are the source electrode 34 and a drain electrode 36 in the upper part. In the gate field between source-drains, a silicon substrate 30 is covered with anodic oxidation TiO₂ film 12, and the Pd thin film 14 is formed in the upper part. In addition, the structure of the diode gas sensors 2 and 4 or the FET gas sensor 6 itself is well-known, and new one is replaced with TiO₂ film of air oxidation, and is a point using the TiO₂ film 12 grade of anodic oxidation.

[0011] By anodic oxidation TiO₂ film 12, to the Ti plate 10 or a silicon substrate 30 (these are named generically below and it is called a substrate), the column-like TiO₂ crystal has grown to be the perpendicular sense, and a nano hole with a diameter of about 50-130nm exists in it between column-like TiO₂ crystal, and TiO₂ crystal. Since pillar-shaped TiO₂ crystal is perpendicularly prolonged from the substrate, the role of the interface of Pd and TiO₂ increases in the interface list of a substrate and TiO₂. And catalytic activity of Pd is high and occlusion of the hydrogen is carried out.

[0012] If the example of the drive circuits 40 and 50 is shown in drawing 4 and drawing 5, in the drive circuit 40 of drawing 4, a power source 42 and an ammeter 44 will be connected to the diode gas sensor 2, and the current which flows a gas sensor 2 will be measured. Moreover, a gas sensor 2 is held for example, in the external heater 46, and it heats in operating temperature of about 100-400 degrees C using the heater power source 48. Drawing 4 shows the power source 42 as a source of good transformation, because the V-I property was measured, and the source of good transformation does not need to be used for it in a practical use circuit.

[0013] The drive circuit 50 of drawing 5 is a circuit it was made to drive the diode gas sensor 2 like the usual metal oxide semiconductor gas sensor, it supplies a circuit electrical potential difference from a power source 52, calculates the resistance of the diode gas sensor 2 from the output to the criteria resistance 54, and detects gas. In addition, the resistance in this specification is resistance at the time of treating as what the not resistance but diode gas sensors 2 and 4 at the time of expressing in an equal circuit treat to diode as pure resistance.

[0014] The model of the diode gas sensors 2 and 4 of operation is shown in drawing 6. This model was proposed by Tomura etc., in Uvac of the upper part of drawing, W and W' shows the work function of Pd, ϕ_B and ϕ_B' shows the potential barrier between Pd and TiO₂ for vacuum level (1980 the

Chemical Society of Japan, 1585 (1980)), E_c shows the energy level of the conduction band lower limit of TiO_2 , and E_v shows the energy level of valence-band upper limit. Moreover, E_F is Fermi level. (a) of drawing 6 shows the model of the potential barrier in the joint of Pd and TiO_2 in the inside of air, and (b) shows the model of the potential barrier in the inside of hydrogen. If the potential barrier in the inside of air is formed with the difference of the work function of Pd and TiO_2 and the hydrogen of reducibility etc. is introduced here, the oxygen and hydrogen which had been chemisorbed in Pd or TiO_2 will react, a potential barrier will change, and also when the hydrogen atom dissociated in addition to this dissolves into Pd, a potential barrier will change. And if a potential barrier changes, the diode characteristics of gas sensors 2 and 4 change, and reducibility gas, such as hydrogen, can be detected from increase of forward current, increase of a reverse current, etc. Moreover, in the case of the FET gas sensor 6 of drawing 3, the potential of a gate field changes with reducibility gas, such as hydrogen, and an FET current changes with these.

[0015] TiO_2 of anodic oxidation consists of column-like crystals, the direction of crystal growth is perpendicular to the Ti plate 10 or p-type silicon substrate 30 grade, and there are few interfaces of TiO_2 and TiO_2 in the inside of an oxide film on anode. For this reason, change of the potential barrier of an interface with Pd thin film 14 grade can be taken out as a big signal. The property in which a column-like crystal is obtained by anodic oxidation is common not only to TiO_2 but ZrO_2 , HfO_2 and Cr_2O_3 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , MoO_3 , and WO_3 grade, and TiO_2 film 12 of anodic oxidation may be replaced with the oxide film on anode of these metals, and each of these oxide films on anode is semiconductance. The role of Pd adsorbs reducibility gas, such as hydrogen, and is carrying out occlusion of the hydrogen to oxygen and the catalytic activity made to react, and if this is an alloy which uses not only pure Pd but Pd as a principal component, it is a common property.

[0016]

[Test Example(s)] It was immersed into the sulfuric-acid water solution of 0.5M (20 degrees C), the one half of Ti plate with the thickness of 0.5mm, a die length [of 10mm], and a width of face of 5mm was anodized for 30 minutes by current density 100 mA/cm², and anodic oxidation TiO_2 film 12 was formed. The Pd thin film 14 was formed by sputtering on the oxide film on anode 12, leads 18 and 20 were attached through pads 16 and 22, 600 degrees C was calcinated in air for 1 hour, and it considered as the gas sensor 2 of drawing 1. Between the pillar-shaped and pillar-shaped crystals with which the anodized film 12 was intermingled and the rutile phase and the ANATASU phase carried out orientation at right angles to Ti plate as for the crystal, the nano hole with a diameter of about 50-130nm was observed. Instead of forming the Pd thin film 14 by sputtering, used Pd paste, and the Pd film 24 was formed, and also the gas sensor 4 of drawing 2 was obtained similarly. Since the gas sensor 2 of drawing 1 and the gas sensor 4 of drawing 2 had the almost the same property, below, a result is explained about the gas sensor 2 of drawing 1.

[0017] As an example of a comparison, the gas sensor using the air-oxidation film which heated and smothered the Ti plate 10 at 600 degrees C in air was obtained instead of using an oxide film on anode 12. Also with this gas sensor, the Pd thin film 14 was similarly formed by sputtering, leads 18 and 22 were attached through pads 16 and 22, and it calcinated in 1-hour air at 600 degrees C. The gas sensor of A- TiO_2 , a call, and the example of a comparison is called R- TiO_2 for the gas sensor using anodic oxidation TiO_2 film 12. The Pd thin film 14 was replaced with Au thin film or Pt thin film in addition to this, and also the same gas sensor was prepared as an example of a comparison.

[0018] The response waveform of a gas sensor to 1% of 250-degree C hydrogen is shown in drawing 7 among air. The structure of a sensor is the thing of drawing 1, is replaced with the Pd thin film 14, and makes the thing using Au thin film or Pt thin film the example of a comparison. Moreover, a sensor property is measured in the circuit of drawing 5, and it is 1V, and the circuit electrical potential difference is also the same as when sensor resistance expresses the property below. The rate of change of the resistance to 1% of hydrogen is shown, the very big sensibility in Pd is obtained, and moreover, K in drawing has slow application, although there is almost no sensibility to a thing also with a quick response at Pt and the big sensibility in Au is obtained. In addition, the Ti plate 10 is (+), the Pd thin film 14 is (-) and how to apply an electrical potential difference calls the property in this connection a

reverse characteristic below.

[0019] The electrical potential difference which showed the response waveform to 1% of hydrogen (250 degrees C and 300 degrees C) to drawing 8, connected to measurement so that a gas sensor 2 might measure a reverse characteristic using the circuit of drawing 4, and was applied to the sensor is 1V. A reverse current increases remarkably by impregnation of hydrogen, and, moreover, a response is quick. Drawing 9 is the same conditions, a current value increases remarkably by 1% of hydrogen also in this case by the result at the time of measuring the forward characteristic which makes Pd thin film side (+), and, moreover, a response is quick. Drawing 10 expands and shows the response waveform of drawing 8, and drawing 11 expands and shows the response waveform of drawing 9.

[0020] Drawing 12 shows the resistance value change and sensibility to 1% of hydrogen in the inside of air about the gas sensor (A-TiO₂) of anodic oxidation, and the gas sensor (R-TiO₂) of air oxidation. In anodic oxidation, sensibility is remarkably high to air oxidation, and according to air oxidation, many interfaces of TiO₂ particle and TiO₂ particle are in TiO₂ film, and since this is this interface, it can be considered to be because for the effectiveness between Pd and TiO₂ interface to be able to weaken. It is thought that the upper limit from which high sensibility is obtained to hydrogen is for burning before hydrogen sticks to Pd or TiO₂ or dissolves into Pd at the temperature beyond this by about 400 degrees C at drawing 12. Although drawing 12 showed the property with a temperature of 250 degrees C or more, as shown in drawing 8 - drawing 11, at least 250 degrees C of very big sensibility are obtained, and since the response is prompt, moreover, at least 250 degrees C or less of gas sensors of an example can be used. The temperature considered to be a use minimum is about 100 degrees C.

[0021] If the current value which flows a gas sensor 2 is supervised as shown in drawing 9 and drawing 11, big hydrogen sensibility is obtained also by the forward characteristic. On the other hand, when the current which flows to criteria resistance was supervised using the circuit of drawing 5, in a forward characteristic, hydrogen sensibility might not be obtained seemingly. However, this is considered to be a problem by the measuring method.

[0022] Relation with a sensibility [in a reverse characteristic / the hydrogen concentration and sensibility] of 250 degrees C is shown in drawing 13 in air. This sensibility is measured using the circuit of drawing 5. hydrogen concentration and sensibility -- both -- a logarithm -- there is linearity as which a plot is sufficient and it is thought that it is detectable to the hydrogen which is about 10 ppm. The resistance at the time of adding 1% of hydrogen to drawing 14 into the resistance in the inside of nitrogen and nitrogen is shown. Measurement is performed by measuring a reverse characteristic using the circuit of drawing 5, and at least 500 degrees C of hydrogen sensibility remain.

[0023] The voltage-current property at the time of adding 1% of hydrogen is shown in drawing 15 among air at the voltage-current property in 250 degrees C, and this. The case where an electrical potential difference is forward shows a forward characteristic, and the negative case shows the reverse characteristic. Less than [0.7V], the electrical potential difference of most current values is 0 in air, and forward current comes to flow slightly more than 0.7V. On the other hand, in hydrogen, a current also with negative [big] is acquired for an electrical potential difference also by forward, and a difference in the meantime is equivalent to sensibility.

[0024] Although the example showed the property of 250 degrees C - 500 degrees C about the combination of TiO₂ film of anodic oxidation, and pure Pd, it is clear from the property of drawing 8 - drawing 11 $R > 1$ that at least 250 degrees C or less can be used. Although TiO₂ was shown as an oxide film on anode, the oxide film on anode with which it replaces with this and ZrO₂, HfO₂ and Nb₂O₅, Ta₂O₅, Cr₂O₃, MoO₃, and WO₃ grade also consist of a column-like crystal is obtained, and hydrogen can be detected similarly. Moreover, catalytic activity of Pd is high and it is clear that its the description is in the point which can carry out occlusion of the hydrogen, and little Au, little Pt, etc. may be added to Pd. Although detection of hydrogen was furthermore illustrated, this invention is applicable to detection of the gas which NH₃ grade decomposes and generates hydrogen similarly.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The gas sensor characterized by constituting said metal oxide semiconductor from a metaled oxide film on anode in the gas sensor using junction to a metal oxide semiconductor and Pd system metal.

[Claim 2] The gas sensor of claim 1 characterized by said oxide film on anode being TiO₂.

[Claim 3] The gas sensor of claim 2 characterized by said Pd system metal being Pd.

[Claim 4] The gas sensor of claim 1 characterized by forming the heater for heating said oxide film on anode and Pd system metal.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The important section sectional view of the diode gas sensor using a thin film Pd electrode

[Drawing 2] The important section sectional view showing the diode gas sensor using Pd electrode which calcinated the paste

[Drawing 3] The important section sectional view of an FET gas sensor

[Drawing 4] The circuit diagram showing the drive circuit of the gas sensor using an ammeter

[Drawing 5] The circuit diagram showing the drive circuit of the gas sensor using criteria resistance

[Drawing 6] In drawing showing the model of a diode gas sensor of operation, this model is proposed by Tomura and others, (a) shows the interface potential in the inside of air, and (b) shows the interface potential in the inside of hydrogen.

[Drawing 7] In (a), (c) shows the wave at the time of (b) returning the wave at the time of hydrogen impregnation for the whole wave into air in the property Fig. showing a 1% [of hydrogen at the time of setting an electrode material to Au (example of a comparison), Pt (example of a comparison), and Pd (example)] (air balance) response waveform using anodic oxidation TiO₂ film.

[Drawing 8] The property Fig. showing a 1% [of hydrogen at the time of using a reverse characteristic (250 degrees C and 300 degrees C)] (air balance) response waveform using the gas sensor of an example

[Drawing 9] The property Fig. showing a 1% [of hydrogen at the time of using a forward characteristic (250 degrees C and 300 degrees C)] (air balance) response waveform using the gas sensor of an example

[Drawing 10] The property Fig. expanding and showing a 1% [of hydrogen at the time of using a reverse characteristic (250 degrees C and 300 degrees C)] (air balance) response waveform using the gas sensor of an example

[Drawing 11] The property Fig. expanding and showing a 1% [of hydrogen at the time of using a forward characteristic (250 degrees C and 300 degrees C)] (air balance) response waveform using the gas sensor of an example

[Drawing 12] The reverse characteristic of the gas sensor in the inside of air is shown, (a) shows sensor resistance in air and 1% of ****, (b) shows the sensibility to the hydrogen of concentration 1%, and A-TiO₂ shows the conventional example for which R-TiO₂ used air oxidation of titanium for the example which used anodization.

[Drawing 13] The reverse characteristic of the gas sensor of an example is shown, the relation between the hydrogen concentration in the inside of air and hydrogen sensibility is shown, and sensor temperature is 250 degrees C.

[Drawing 14] The reverse characteristic in the gas sensor of an example is shown, and the resistance and 1% of hydrogen in the inside of nitrogen show the ratio (hydrogen sensibility) of the resistance in the ambient atmosphere of nitrogen balance, and the above-mentioned resistance.

[Drawing 15] It is drawing showing the V-I property in the gas sensor of an example, and sensor temperature is 250 degrees C and hydrogen concentration is 1%.

[Description of Notations]

2 Four Diode gas sensor
6 FET Gas Sensor
10 Ti Plate
12 Anodic Oxidation TiO₂ Film
14 Pd Thin Film
16 22 Pad
18 20 Lead
24 Pd Thick Film
30 P-type Silicon Substrate
32 Source Field
33 Drain Field
34 Source Electrode
36 Drain Electrode
40 50 Drive circuit
42 52 Power source
44 Ammeter
46 External Heater
48 Heater Power Source
54 Criteria Resistance

[Translation done.]